



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C10M 43/08, C10L 1/16, C07C 2/34, C08F 10/14, C07C 9/22	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67347 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03809 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juni 1999 (02.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 27 323.1 19. Juni 1998 (19.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, D-69115 Heidelberg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METALLOCENE-CATALYZED OLIGODECENES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE AS COMPONENT IN LUBRICANTS (54) Bezeichnung: METALLOCENKATALYSIERT HERGESTELLTE OLIGODECENE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS KOMPONENTEN IN SCHMIERSTOFFEN (57) Abstract <p>The invention relates to oligodecenes which are obtained by oligomerisation of linear 1-decene, whereby up to 40 mol %, in relation to the quantity of linear 1-decene, of other linear C₈-C₁₂-1-alkenes can be included by polymerization, in the presence of a titanium, zirconium or hafnium metallocene catalyst and an activator on a basis of aluminium-organic, boron-organic or carbo-cationic compounds, and which have possibly been hydrogenated following oligomerisation. Said oligodecenes have a number average molecular weight of between 500 and 200,000. The invention further relates to their use as components in lubricants, especially motor oils and transmission oils.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C₈- bis C₁₂-1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen, insbesondere Motorenölen und Getriebeölen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbeidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

METALLOECENKATALYSIERT HERGESTELLTE OLIGODECENE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS KOMPONENTEN IN SCHMIERSTOFFEN

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von metallocen-katalysiert hergestellten Oligodecenen mit einem zahlen-
gemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten
10 in Schmierstoffen, insbesondere in Motorenölen und Getriebeölen,
sowie solche Schmierstoffe selbst. Da ein Teil dieser Oligode-
cene neue Stoffe darstellt, betrifft die Erfindung weiterhin
diese neuen Oligodecene.

15 Hydrierte kurz- und mittelkettige Oligoalkene werden seit langem
als Komponenten in synthetischen Schmierstoffen, z.B. Motorenö-
len, eingesetzt. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Di-,
Tri- und Tetramere, die durch Oligomerisierung beispielsweise mit
Bortrifluorid als Katalysator und Alkoholen wie Butanol oder
20 Pentanol als Promotoren hergestellt werden. Diese Technologie
führt jedoch nicht gezielt zu höhermolekularen, mit Vinyliden-
doppelbindungen terminieren Oligomeren.

Aus der WO-A 93/24539 (1) sind Poly-1-olefine aus C₃- bis
25 C₂₀-Olefinen wie Propen, 1-Buten, 1-Penten oder 1-Hexen mit einem
zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 10.000 bekannt,
welche durch übliche Metallocen-Katalyse hergestellt werden.
Eingesetzt werden die genannten 1-Olefine stets im Gemisch mit
leichter flüchtigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasser-
30 stoffen, beispielsweise werden ein technischer Butan/Buten-Strom
oder technische isobutenhaltige Buten-Ströme ("Raffinat I/II" aus
dem Steamcracker) verwendet. Die erhaltenen Poly-1-olefine eignen
sich unter anderem auch als Bestandteil für Schmierstoffe.

35 In der EP-A 613 873 (2) werden metallocenkatalysiert hergestellte
Oligomere aus linearen α -Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen, z.B.
technischem 1-Octen oder technischem 1-Dodecen, mit einem zahlen-
gemittelten Molekulargewicht von 400 bis 3000 beschrieben. Solche
Oligomere eignen sich gemäß (2) generell als Grundmaterial für
40 Schmierstoffe, jedoch nicht mehr bei einem zahlengemittelten
Molekulargewicht von 6000 oder mehr.

Die WO-A 96/28486 (3) betrifft Copolymerisate aus ungesättigten
Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden und Oligomeren von
45 1-Olefinen mit 3 bis 14 C-Atomen, welche durch Metallocenkatalyse
hergestellt werden können. Als 1-Olefin wird unter anderem auch
n-Decen genannt. Das mittlere Molekulargewicht der Olefinoligo-

mere beträgt 300 bis 10.000. Die aus den ungesättigten Dicarbonsäure(anhydride)n und den Olefinoligomeren erhaltenen Copolymerisate eignen sich nach Derivatisierung mit Aminen als Kraft- und Schmierstoffadditive.

5

Aus der WO-A 96/23751 (4) sind mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellte Olefinoligomere bekannt, welche auf linearen und ringförmigen C₂- bis C₁₂-Olefinen, z.B. 1-Decen, basieren. Ihr gewichtsgemittelttes Molekulargewicht (M_w) liegt bei 100 bis 10 20.000 bei einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_N (Gewichtsmittelwert/Zahlenmittelwert) von 1,0 bis 2,4. Ihr Polymerisationsgrad liegt im Bereich von 2 bis 200. Diese Olefinoligomere lassen sich gemäß (4) mit den üblichen chemischen Reaktionen wie Hydroformylierung und/oder Hydroaminierung zu funktionalisierten 15 Verbindungen weiterverarbeiten, welche z.B. als Kraft- oder Schmierstoffadditive geeignet sind.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Systeme genügen jedoch nur bedingt den heutigen hohen Anforderungen an Komponenten für

20 Getriebeöle und Motorenöle und andere Schmierstoffe, insbesondere das Viskosität-Temperatur-Verhalten ist noch verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den Mängeln des

25 Standes der Technik abzuhelpen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineares

30 C₈- bis C₁₂-1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein 35 können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen, insbesondere in Motoren- und Getriebeölen, vor allem in Mehrbereichs-Motorenölen und -Getriebeölen, gefunden.

40 Neben Motoren- und Getriebeölen kommen als Einsatzgebiete für die genannten Oligodecene insbesondere auch Hydraulikflüssigkeiten, Bettbahnöle, Kompressorenöle, Umlauföle, Kalanderoile, Walzöle und Schmierfette in Betracht.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Oligodecene mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 20.000 bis 150.000,

insbesondere von 25.000 bis 100.000, vor allem von 30.000 bis 80.000, besonders bevorzugt von 35.000 bis 60.000, wobei die Bestimmung von M_N üblicherweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgt, als Viskositätsindex-Verbesserer in voll-
5 synthetischen, teilsynthetischen und mineralischen Motorenölen, insbesondere in derartigen Mehrbereichs-Motorenölen, eingesetzt, da sie ein deutlich günstigeres Fließverhalten bei hohen und vor allem bei tiefen Temperaturen bewirken. Bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 0 bis -30°C (Inbetriebnahme des Motors bei
10 Frost), bleiben die Motorenöle dünnflüssiger; bei hohen Temperaturen (Betriebstemperatur des Motors) bleiben sie ausreichend zähflüssig, damit der Schmierfilm nicht abreißt.

Unter (voll)synthetischen Motorenölen sollen insbesondere solche
15 auf Basis von organischen Estern, synthetischen Kohlenwasserstoffen, Poly- α -olefinen und Polyolefinen (z.B. Polyisobuten) verstanden werden. Teilsynthetische Motorenöle sind Mischungen von Mineralölen mit synthetischen Motorenölen, insbesondere mit den oben genannten synthetischen Motorenölen. Die genannten Oli-
20 godecene lassen sich ebenso gut in nur auf Mineralölen basierenden Motorölen verwenden. Besonders interessant ist der Einsatz in den sogenannten Mehrbereichs-Motorenölen, welche für den Winter- und Sommerbetrieb von Motoren gleichermaßen geeignet sind.

25 Die genannten Motorenöle können für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt werden, insbesondere jedoch als Vierradmotorenöle in Automobil- und Zweiradmotoren, Lokomotivdieselmotoren, etc.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Oligodecene mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 800 bis 50.000, vorzugsweise von 1000 bis 30.000, insbesondere von 1500 bis 20.000, vor allem von 2000 bis 15.000, wobei die Bestimmung von M_N üblicherweise durch Gelpermeations-
35 chromatographie (GPC) erfolgt, als Verdicker oder Viskositätsindex-Verbesserer in Getriebeölen, insbesondere in Mehrbereichs-Getriebeölen, eingesetzt. "Verdicker" und "Viskositätsindex-Verbesserer" sind in Bezug auf den Einsatz in Getriebeölen Synonyme. Unter Getriebeölen sind hier insbesondere Getriebeöle für den
40 Automotivbereich, vor allem Schalt- und Automatikgetriebeöle, zu verstehen. Die Oligodecene weisen hierin eine sehr gute Verdickungswirkung sowie hohe Scherstabilität und sehr niedrige Tieftemperaturviskositäten auf. Hierin sind die anmeldungsgemäßen Oligodecene den üblicherweise für derartige Getriebeöle verwendende-
45 ten Polymethacrylaten deutlich überlegen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Oligodecene mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 500 bis 5000, vorzugsweise von 650 bis 3500, insbesondere von 800 bis 2500, wobei die Bestimmung von M_N üblicherweise durch 5 Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgt, als synthetische Schmierkomponente in Schmierstoffen, insbesondere in Motoren- und Getriebeölen, vor allem in Mehrbereichs-Motoren- und -Getriebeölen, eingesetzt. Als solche Motoren- und Getriebeöle kommen normalerweise die oben genannten in Betracht. Die Oligodecene 10 zeichnen sich hierbei durch besonders niedrige Tieftemperaturviskositäten aus und sind den üblicherweise hierfür verwendeten Poly- α -olefinen deutlich überlegen. Zur Erhöhung der thermo-oxidativen Stabilität solcher synthetischen Schmierkomponenten werden die anmeldungsgemäßen Oligodecene meist in ihrer hydrierten Form eingesetzt, was allerdings in der Regel keinen Einfluß 15 auf die viskosimetischen Daten hat.

Die Einsatzmenge der genannten Oligodecene in den Schmierstoffen, insbesondere in den Motorenölen bzw. Getriebeölen, beträgt 20 üblicherweise 0,1 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 90 Gew.-%, vor allem 1 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Schmierstoff oder das Motorenöl bzw. Getriebeöl. Bei Verwendung als Viskositätsindex-Verbesserer in Motorenölen beträgt die bevorzugte Einsatzmenge 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, vor allem 1 25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Motorenöl. Bei Verwendung als Verdicker (Viskositätsindex-verbesserer) in Getriebeölen beträgt die bevorzugte Einsatzmenge 0,5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, vor allem 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Getriebeöl. Bei Verwendung als synthetische Schmierkomponente in Schmier- 30 stoffen wie Motoren- und Getriebeölen beträgt die bevorzugte Einsatzmenge 1 bis 95 Gew.-%, insbesondere 5 bis 90 Gew.-%, vor allem 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Schmierstoff. Weitere übliche Additive wie Dispergatoren, Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutz-Komponenten, Detergentien, 35 Antioxidantien, Friction Modifier und/oder Entschäumer (Schaum-inhibitoren) können in den hierfür üblichen Mengen in den Schmierstoffen oder Motoren- bzw. Getriebeölen mit anwesend sein.

40 Die wesentliche Monomerkomponente in den genannten Oligodecenen ist lineares 1-Decen, welches allein oder in Mischung mit bis zu 40 mol.-%, insbesondere bis zu 20 mol.-%, vor allem bis zu 5 mol.-%, bezogen auf die Menge an 1-Decen, weiterer linearer C_8 - bis C_{12} -1-Alkene (1-Octen, 1-Nonen, 1-Undecen und/oder 1-Dodecen) 45 oligomerisiert werden kann. Diese 1-Alkene können in chemisch reiner Form (Reinheiten von üblicherweise 99 bis 99,9 Gew.-%) oder als technische Gemische in Reinheiten von üblicherweise 90

5

bis 99 Gew.-% eingesetzt werden, wobei bei den technischen Gemischen die restlichen Bestandteile normalerweise in etwa gleich flüchtige, polymersationsfähige oder nicht-polymerisationsfähige Komponenten (beispielsweise ungesättigte Isomere, Homologe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe) sind. In der Regel sind die eingesetzten 1-Alkene praktisch frei von flüchtigen Komponenten, vor allem frei von flüchtigeren gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere solchen mit weniger als 8 C-Atomen; praktisch frei bedeutet, daß höchstens ein Anteil an solchen flüchtigen Komponenten von unter 1 Gew.-%, insbesondere unter 0,5 Gew.-%, auftreten kann.

Die zur Oligomerisierung verwendeten Systeme aus Metallocen-Katalysator und Aktivator sind übliche Katalysatorsysteme. Durch Variation der Struktur des Metallocens lassen sich in bekannter Weise die gewünschten Molekulargewichtsbereiche der Oligodecene einstellen. Die Oligomerisierung wird in der Regel in einem geeigneten Medium ("Reaktionsgemisch"), z.B. einem organischen Lösungsmittel, unter den hierfür üblichen Bedingungen durchgeführt.

An die Katalysatorsysteme werden keine besonderen Anforderungen gestellt, außer daß sie in dem Reaktionsgemisch weitgehend löslich sind. Das Reaktionsgemisch ist die Mischung, welche in der Zeit nach dem Zusammengeben aller Reaktionskomponenten bis spätestens zum Zerstören des Katalysatorsystems nach erfolgter Oligomerisierungsreaktion vorliegt.

Die Löslichkeit des Katalysatorsystems im Reaktionsgemisch wird durch die Messung der Trübung des Reaktionsgemisches analog DIN 38404 bestimmt. Eine weitgehende Löslichkeit des Katalysatorsystems liegt vor, wenn die Trübungszahl im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3, liegt.

Bei der Metallocenkomponente des Katalysatorsystems handelt es sich um Komplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums, bei denen das Metallatom M sandwichartig zwischen zwei gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienyl-Gruppen gebunden ist, wobei die restlichen Valenzen des Zentralatoms M durch leicht austauschbare Abgangs- oder Abgangsgruppen X^1 , X^2 abgesättigt sind.

Geeignete Metallocenkomplexe sind solche mit der allgemeinen Formel $Cp_2MX^1X^2$, in welchem M Titan, Zirkonium oder Hafnium, vorzugsweise Zirkonium, bedeuten.

Cp₂ stehen für ein Paar von gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Hierbei können beide Cyclopentadienyl-Liganden oder nur einer der beiden substituiert sein.

- 5 Für den Fall, daß die Substituenten C₅- bis C₃₀-Alkylgruppen bedeuten, sind die Cyclopentadienylringe üblicherweise symmetrisch substituiert. Dies bedeutet, daß sowohl Art, Anzahl als auch die Position der Alkyl-Substituenten des einen Cp-Ringes identisch ist mit Art, Anzahl und auch Position der Alkyl-Substituenten des
10 zweiten Cp-Ringes. Die Anzahl der Alkylgruppen pro Cyclopentadienylring beträgt 1 bis 4.

- Geeignete C₅- bis C₃₀-Alkylreste sind die aliphatischen Reste Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl,
15 Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl sowie ihre Isomere, wie beispielsweise neo-Pentyl, iso-Octyl, sowie die cycloaliphatischen Reste Cyclopentyl und Cyclohexyl. Besonders gut geeignet ist n-Octadecyl.

- 20 Die gegebenenfalls C₅- bis C₃₀-alkylsubstituierten Cyclopentadienyleinheiten können aber auch mit je 1 bis 2 C₄- bis C₁₀-Alkylenheiten substituiert sein, die zusammen mit der Cyclopentadienyleinheit ein anneliertes Ringsystem, wie beispielsweise das
25 Tetrahydroindenylsystem, bilden.

- Als substituierte Cyclopentadienyl-Liganden kommen aber auch solche Paare in Frage, in welchen mindestens einen Cyclopentadienyleinheit mit mindestens einer Organosilylgruppe -Si(R¹)₃ substituiert ist. R¹ bedeutet dann eine C₁- bis C₃₀-Kohlenstoff-organische Gruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Cyclohexyl, Phenyl oder p-Tolyl. Bevorzugte Organosilylreste sind Trimethylsilyl und tert.-Butyldimethylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl.
35

Für den Fall der Organosilylsubstitution an den Cyclopentadienyleinheiten ist das symmetrische Substitutionsmuster nicht zwingend notwendig, aber auch nicht ausgeschlossen.

- 40 Von besonderem Interesse sind solche Metallocen-Katalysatoren, bei denen beide Cyclopentadienyl-Liganden über ein Brückenglied miteinander verbunden sind. Solche Brückenglieder haben meist 1 bis 4 Atome (C-Atome und/oder Heteroatome wie Si, N, P, O, S, Se oder B) und gegebenenfalls Alkylseitenketten, z.B. 1,2-Ethyliden,
45 1,3-Propyliden oder Dialkylsilan-Brücken.

Als leicht austauschbare, formal negativ geladene Abgangsatoome oder Abgangsgruppen X^1 , X^2 der Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel $Cp_2MX^1X^2$ seien genannt: Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Brom, Iod und vorzugsweise Chlor. Darüber hinaus seien genannt:

- 5 Alkoholate wie Methanolat, Ethanolat, n- und i-Propanolat, Phenolat, Trifluormethylphenolat, Naphtholat und Silanolat.

- Weiterhin empfehlen sich für X^1 , X^2 besonders aliphatische C_1 - bis C_{10} -Alkyl-Reste, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, 10 Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl und neo-Pentyl, desweiteren alicyclische C_3 - bis C_{12} -Kohlenwasserstoffreste wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und insbesondere Cyclohexyl oder C_5 - bis C_{20} -Bicycloalkyl wie Bicyclopentyl und insbesondere 15 Bicycloheptyl und Bicyclooctyl.

- Als Substituenten X^1 , X^2 mit aromatischen Struktureinheiten seien genannt C_6 - bis C_{15} -Aryl, bevorzugt Phenyl oder Naphthyl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest 20 und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest wie beispielsweise Toly1 und Benzyl.

- Einzelne Beispiele für geeignete Metallocenkomplexe sind: Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis[(tert.-butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid, Bis(di-tert.-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, (Ethyliden-bisindenyl)zirkoniumdichlorid, Ethyliden-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und 30 Bis[3,3(2-methyl-benzindenyl)]dimethylsilandiyl-zirkoniumdichlorid.

- Die genannten Metallocenkomplexe können auf einfache Weise nach bekannten Verfahren, z.B. Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 2, 3. Auflage, Seite 1395 bis 1397, Enke, Stuttgart 1978, synthetisiert werden. Ein bevorzugtes 35 Verfahren geht von den Lithiumsalzen der entsprechend substituierten Cyclopentadienyle aus, welche mit den Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt werden.

- 40 Zweckmäßigerweise wird nur ein Metallocenkomplex in der Oligomerisierungsreaktion eingesetzt, es ist aber auch möglich, Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe zu verwenden.

- 45 Neben den Metallocenkomplexen enthalten die Katalysatorsysteme noch Aktivatoren, die an sich bekannt sind und im Schrifttum auch Cokatalysatoren genannt werden. Im allgemeinen alkylieren sie die

8

Übergangsmetallkomponente des Katalysatorsystems und/oder abstrahieren einen Liganden X von der Übergangsmetallkomponente, so daß letztendlich ein Katalysatorsystem für die Oligomerisierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen kann. Für diese Aufgabe sind im allgemeinen metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe oder der 2. Nebengruppe des Periodensystems geeignet, jedoch können auch andere Akzeptorverbindungen wie beispielsweise Carbokationen-Salze eingesetzt werden.

- 10 Im vorliegenden Fall gut geeignete Aktivatorverbindungen sind aluminiumorganische und bororganische Verbindungen sowie Carbokationen-Salze. Bevorzugt werden offenkettige oder cyclische oligomere Alumoxanverbindungen, die durch Umsetzung von Aluminiumtrialkyl, insbesondere Trimethyl- oder Triethylaluminium, mit
- 15 Wasser erhalten werden können.

Als Cokatalysatoren sind im allgemeinen auch Aluminiumorganyle der allgemeinen Formel $Al(R^2)_3$ geeignet, wobei R^2 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder Butyl, bedeutet. Darüber hinaus kann R^2 auch für Arylalkyl oder Alkylaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest stehen.

- Weiterhin sind Aluminiumalkyle $Al(R^2)_3$ geeignet, in denen R^2 außer den oben definierten Resten noch Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten kann, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R^2 ein C-organischer Rest oder ein Wasserstoffatom ist. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Di-isobutylaluminiumhydrid und Diethyl-
- 25 aluminiumchlorid.

- Außerdem sind als Aktivatoren noch bororganische Verbindungen gut geeignet, beispielsweise Tris-arylborverbindungen, bevorzugt Tris(pentafluorophenyl)bor, weiterhin Salze von Carboniumionen, bevorzugt Triphenylmethylnetraarylborat, insbesondere Triphenylmethylnetra(pentafluorophenyl)borat.
- 35

Die genannten Al-, B- oder C-Verbindungen sind bekannt oder in an sich bekannter Weise erhältlich.

40

Als Aktivatoren können sie für sich allein oder als Mischungen im Katalysatorsystem eingesetzt werden.

45

9

Vorzugsweise setzt man die Aktivatorkomponente im molaren Überschuß bezüglich des Metallocenkomplexes ein. Das Molverhältnis von Aktivator zu Metallocenkomplex beträgt im allgemeinen 100 : 1 bis 10.000 : 1, vorzugsweise 100 : 1 bis 1.000 : 1:

5

Die Bestandteile der beschriebenen Katalysatorsysteme können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch in den Oligomerisierungsreaktor eingebracht werden. Vorzugsweise wird der Metallocenkomplex mit mindestens einer Aktivatorkomponente vor dem

10 Eintritt in den Reaktor gemischt, das bedeutet voraktiviert.

Die Herstellung der Oligodecene kann in den üblichen, für die Oligomerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

15 Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann.

Die Oligomerisation kann in einer Suspension, in flüssigen Monomeren und in inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bei der Oligomerisation in Lösungsmitteln werden insbesondere flüssige organische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Ethylbenzol oder Toluol verwendet. Vorzugsweise werden die Oligomerisierungen in einem Reaktionsgemisch durchgeführt, in welchem das flüssige Monomere

25 im Überschuß vorliegt.

Da die Oligomerisierung in der Regel bei Temperaturen von -20°C bis 200°C, insbesondere von 0 bis 140°C, vor allem bei 30°C bis 110°C, vorgenommen wird, kann man sie meist im Niederdruck- oder

30 Mitteldruckverfahren durchführen. Die Menge an eingesetztem Katalysator ist nicht kritisch.

Die durch Metallocenkatalyse hergestellten Oligodecene enthalten aufgrund des Oligomerisierungs-Mechanismus ungesättigte Doppelbindungen, hierbei ist der Anteil an endständigen Vinyliden-

35 Doppelbindungen besonders hoch. Falls diese Doppelbindungen bei der Verwendung als Motorenöl- oder Schmieröl-Komponenten stören sollten, können sie durch übliche Hydrierverfahren in gesättigte Strukturen übergeführt werden.

40

Die erfindungsgemäß verwendeten Oligodecene weisen das oben genannte zahlengemittelte Molekulargewicht (M_N) auf. Die Bestimmung des zahlengemittelten Molekulargewichtes erfolgt üblicherweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_N (Gewichtsmittelwert/Zahlenmittelwert)

45 liegt im allgemeinen bei 1,3 bis 5, wobei eine enge Verteilung beispielsweise durch Extraktionsverfahren breiter verteilter

10

Proben entstehen und eine breite Verteilung auch durch Abmischungen erhalten werden kann. Werden einheitliche Katalysatorsysteme eingesetzt, liegt die Verteilung im allgemeinen bei 1,5 bis 3,0. Unter Umständen kann eine breitere

5 Verteilung vorteilhafter sein, denn für die gleiche Aufdickwirkung im Motoren- bzw. Schmieröl benötigt man meist bei enger Verteilung und gleichem Molekulargewicht mehr Oligomer. Auch für eine oft zusätzlich auftretende Dispergierwirkung im Motoren- bzw. Schmieröl kann eine breite Verteilung mit einer

10 niedermolekulare Flanke in der Molekulargewichtsverteilung vorteilhaft sein. Weiterhin können sich auch durch Abmischungen erzeugte bimodale Verteilungen vorteilhaft auswirken. Auch engere Verteilungen können wegen besserer Scherstabilität vorteilhaft sein, insbesondere bei Getriebeölen.

15

Da ein Teil der beschriebenen Oligodecene (nämlich solche mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ab 30.000) neue Stoffe darstellen, betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin Oligodecene, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei

20 bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C₈- bis C₁₂-1-Olefine mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen

25 erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 30.000 bis 200.000, insbesondere von 35.000 bis 150.000.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur

30 Herstellung dieser Oligodecene, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man lineares 1-Decen oder eine Mischung aus linearem 1-Decen und bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weiteren linearen C₈- bis C₁₂-1-Alkenen metallocenkatalysiert - wie oben beschrieben - oligomerisiert und gewünschten-

35 falls anschließend hydriert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne jedoch als Beschränkung verstanden zu werden. Prozentangabe beziehen sich - sofern nichts anderes angegeben

40 ist - stets auf das Gewicht.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

Synthese eines Oligodecens mit $M_N = 11.400$

5

In einem 1 l-Rührautoklav mit Doppelmantel aus V4A-Stahl wurden 400 ml lineares 1-Decen (Polymerqualität, 99,8 %) vorgelegt und auf 50°C geheizt. In einem Schlenkgefäß wurden 44 mg [Ethyliden-

- 10 bis(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid in 43,8 ml Methylalumoxan (10 %ig in n-Hexan) gelöst, über eine Schleuse mit Stickstoff portionsweise in den Reaktor gedrückt und mit 30 ml Ethylbenzol nachgespült. Die Portionierung erfolgte so, daß der Kryostat, der die Reaktionswärme abführte, nicht überlastet wurde und die Reaktionstemperatur bei 50°C halten konnte. Es ergab sich
- 15 eine Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktorinhalt von max. 40°C, die im Laufe von 2 bis 3 Stunden abklang. Nach 4 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Autoklav entleert und mit aliquoten Mengen Cyclohexan verdünnt. Es wurde mit 100 ml 0,1 %iger Schwefelsäure und zweimal mit je 100 ml VE-Wasser
- 20 gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und bis 225°C (2 mbar) ausdestilliert. Das Sumpfprodukt hatte eine Viskosität von 1100 mm²/s (100°C) und ein M_N nach GPC von 11.400. Die Ausbeute betrug 85 %, der vinylendoppelbindungsgehalt 24 %.

25 Beispiel 2:

Synthese eines Oligodecens mit $M_N = 45.000$

Analog zu Beispiel 1 wurde lineares 1-Decen (99,8 %) in Gegenwart von Bis[3,3(2-Methyl-benzindenyl)]dimethylsilandiyl-zirkonium-

- 30 dichlorid in Methylalumoxan zu einem Oligodecen mit einem M_N nach GPC von 45.000 oligomerisiert.

Beispiel 3:

Synthese eines Oligodecenes mit $M_N = 3500$

35

Analog zu Beispiel 1 und 2 wurde mittels Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/Methylalumoxan ein Oligodecen mit einem M_N nach GPC von 3500 hergestellt.

40 Beispiel 4:

Synthese eines Oligodecens mit $M_N = 6450$

Analog zu Beispiel 1 und 2 wurde mittels Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/Methylalumoxan ein Oligodecen mit

- 45 einem M_N nach GPC von 6450 hergestellt.

12

Beispiel 5:

Synthese eines Oligodecens mit $M_N = 850$

Analog zu Beispiel 1 und 2 wurde mittels Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/Methylalnmoxan ein Oligodecen mit einem M_N nach GPC von 850 hergestellt.

Anwendungsbeispiele

10 Beispiel A:

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eines mineralischen Mehrbereichs-Motorenöls mit einem Oligodecen $M_N = 45.000$ als Viskositätsindex-Verbesserer

15

Ein lösungsmittelraffiniertes Mehrbereichs-Motorenöl (15W/40) auf üblicher Mineralölbasis, welches folgende übliche Zusätze enthielt:

20 aschefreie Dispergatoren	5,0 %
übliches überbasisches Sulfonat	2,8 %
Zinkdithiophosphat	2,0 %
übliches Antioxidant	0,4 %
üblicher Friction Modifier	0,1 %
25 üblicher Schauminhibitor	0,002 %

wurde mit dem Oligodecen aus Beispiel 2 ($M_N = 45.000$) als Viskositätsindex-Verbesserer in den unten angegebenen Mengen vermischt. Die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen sind in Tabelle 1

30 zusammengestellt:

Tabelle 1

35	Versuch	Konzentration des Motorenöls an Oligodecen	Viskosität bei 100°C [mm ² /s]	Viskosität bei -15°C [mPa.s]
	A1	2,43 %	13,85	3850
	A2	1,80 %	12,5	3400

40

Bei allen vier Messungen wurden die durch die Normen, welche von der Mineralölindustrie aufgestellt worden sind, geforderten Werte erreicht oder im Sinne einer Übererfüllung sogar überschritten.

45

Beispiel B

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens und des Scherverhaltens eines Mehrbereichs-Getriebeöls mit einem Oligodecen M_N 5 = 3500 und M_N = 6450 als Verdicker

Ein Mehrbereichs-Schaltgetriebeöl der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung wurde mit jeweils zwei verschiedenen Oligodecenen (M_N = 3500 aus Beispiel 3 und M_N = 6450 aus Beispiel 4 / B1 und B2) und zum Vergleich mit einem üblichen Polymethacrylat (B3) als Verdicker (Viskositätsindex-Verbesserer) vermischt und auf sein Viskosität- und Scherverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

15 Tabelle 2

20	Zusammensetzung:	B1	B2	B3
	Diisononyladipat	30 %	30 %	30 %
	übliches Poly- α -olefin (Viskosität: 4 mm ² /s)	30,55 %	38,65 %	35,55 %
	Verdicker: Oligodecen (M_N = 3500)	32,20 %	-	-
	Verdicker: Oligodecen (M_N = 6450)	-	24,10 %	-
	Verdicker: übliches Polymethacrylat	-	-	27,20 %
25	übliche Zusätze*	7,25 %	7,25 %	7,25 %
	Viskositäten:			
	bei 100°C (Normierung) [mm ² /s]	14,01	13,85	13,86
	bei -40°C (nach Brookfield) [mPa.s]	14.700	13.100	13.980
30	Scherverlust (FZG-Test nach DIN 51354)	4,2 %	8,3 %	8,5 %

*das Paket der üblichen Zusätze war für die drei Versuche B1 bis B3 gleich und enthielt im wesentlichen Verschleißschutz-Komponenten auf Stickstoff-Phosphor-Basis, Antioxidantien und Korrosionsschutz-Komponenten.

Die zur Vergleichbarkeit erforderliche Normierung der drei Getriebeöle B1 bis B3 erfolgte durch die Einstellung auf die gleiche Viskosität bei 100°C, daher sind auch die Einsatzmengen der Verdicker unterschiedlich. Aus den Werten für die Viskosität bei -40°C kann man ablesen, daß B2 dem Vergleichsöl B3 deutlich überlegen ist. Aus den Werten für den Scherverlust ist ersichtlich, daß B1 dem Vergleichsöl B3 deutlich überlegen ist, wobei B2 und B3 in etwa gleich wirken. Je nach Anforderungsprofil an das Getriebeöl kann man also durch die Feineinstellung des Molekularge-

14

wichtes mehr das Tieftemperatur-Viskositätsverhalten oder mehr das Scherverhalten in der gewünschten Weise beeinflussen.

Beispiel C

5

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eines vollsynthetischen Mehrbereichs-Motorenöls mit einem Oligodecen $M_N = 850$ als synthetischer Schmierkomponente

- 10 Ein vollsynthetisches Mehrbereichs-Motorenöl (5W/40) der folgenden Zusammensetzung:

	synthetische Schmierkomponente	56,15 %
15	Diisononyladipat	25,0 %
	Viskositätsindex-Verbesserer auf Basis Styrol/Butadien	1,2 %
20	übliche Zusätze (aschefreie Dispergatoren, Detergentien auf Sulfonat-Basis, Zinkdithiophosphat, Antioxidant, Friction Modifizier, Schauminhibitor)	17,75 %

- zusammen mit dem Oligodecen aus Beispiel 5 ($M_N = 850$ / C1) und zum Vergleich mit der gleichen Menge an Poly- α -olefin (Viskosität: $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ / C2) als synthetischer Schmierkomponente auf sein Viskositätsverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3

30

	Viskositäten:	C1	C2
	bei 100°C [mm^2/s]	14,95	16,0
35	bei -25°C (CCS-Messung/hohes Schergefälle) [mPa.s]	2100	2800
	bei -35°C (MRV-Messung/niedriges Schergefälle) [mPa.s]	7770	11.990
40	Viskositätsindex V.I.	192	172

Die Werte zeigen die deutliche Überlegenheit von C1 gegenüber dem Vergleichsöl C2.

45

Beispiel D:

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eines teilsynthetischen Mehrbereichs-Getriebeöls mit einem Oligodecen $M_N = 850$ als 5 synthetischer Schmierkomponente

Ein teilsynthetisches Mehrbereichs-Automatikgetriebeöl der folgenden Zusammensetzung:

- | | | |
|----|---|---------|
| 10 | übliches Mineralöl | 32,5 % |
| | synthetische Schmierkomponente | 56,85 % |
| | übliche Zusätze analog zu Beispiel B (*) | 5,6 % |
| 15 | Polyisobuten ($M_N = 2300$) als Verdicker | 3,85 % |
| | übliches Polymethacrylat als Verdicker | 1,0 % |
| | üblicher Pour-Point-Verbesserer | 0,2 % |

20

wurde mit dem Oligodecen aus Beispiel 5 ($M_N = 850$ / D1) und zum Vergleich mit der gleichen Menge an Poly- α -olefin (Viskosität: 8 mm²/s / D2) als sythetischer Schmierkomponente auf sein Viskositätsverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4

25 zusammengestellt:

Tabelle 4

30	Viskositäten:	D1	D2
	bei 100°C [mm ² /s]	8,18	7,95
	bei -40°C (nach Brockfiel) [mPa.s]	16.970	30.420

35 Der Vergleich der Werte bei -40°C zeigt die deutliche Überlegenheit von D1 gegenüber dem Vergleichsöl D2.

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung
5 von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die
Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C₈- bis
C₁₂-1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart
eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators
und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen,
10 bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich
sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden
sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von
500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen.
- 15 2. Verwendung von Oligodecenen nach Anspruch 1 mit einem zahlen-
gemittelten Molekulargewicht von 10.000 bis 200.000 als
Viskositätsindex-Verbesserer in Mehrbereichs-Motorenölen.
3. Verwendung von Oligodecenen nach Anspruch 1 mit einem zahlen-
20 gemittelten Molekulargewicht von 800 bis 50.000 als Verdicker
in Mehrbereichs-Getriebeölen.
4. Verwendung von Oligodecenen nach Anspruch 1 mit einem zahlen-
gemittelten Molekulargewicht von 500 bis 5000 als syntheti-
25 sche Schmierkomponente in Schmierstoffen.
5. Schmierstoffe mit einem Gehalt von 0,1 bis 95 Gew.-%, bezogen
auf den Schmierstoff, an Oligodecenen gemäß Anspruch 1.
- 30 6. Oligodecene, welche durch Oligomerisierung von linearem
1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an
linearem 1-Decen, weitere lineare C₈- bis C₁₂-1-Olefine mit
einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-,
Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines
35 Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen
oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im
Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können,
mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 30.000 bis
200.000.
- 40 7. Verfahren zur Herstellung von Oligodecenen gemäß Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß man lineares 1-Decen oder eine
Mischung aus linearem 1-Decen und bis zu 40 mol-%, bezogen
auf die Menge an linearem 1-Decen, weiteren linearen C₈- bis
45 C₁₂-1-Alkenen metallocenkatalysiert oligomerisiert und
gewünschtenfalls anschließend hydriert.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.